

杜仲橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

何子锋, 吴晨静, 马 勇, 韩海光, 米彦青, 朱滕鹏, 温秀燕

(山东玲珑轮胎股份有限公司 北京玲珑研究分院, 北京 101102)

摘要:在全钢载重子午线轮胎胎面胶中直接添加5~15份杜仲橡胶或用杜仲橡胶等量替代天然橡胶(NR), 研究其对胎面胶性能的影响。结果表明:在胎面胶中直接添加杜仲橡胶, 胶料的门尼粘度增大, 门尼焦烧时间略有延长;且随着杜仲橡胶用量的增大, t_{90} 略有延长, $F_{\max}-F_L$ 呈减小趋势, 硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力呈减小趋势, 抗切割指数先减小后增大, 拉伸强度和回弹值变化不大, 拉伸伸长率呈增大趋势, 胶料0和25℃时的损耗因子($\tan\delta$)先增大后减小, 但均大于未添加杜仲橡胶的胶料, 60℃时的 $\tan\delta$ 变化不大;将杜仲橡胶等量替代NR, 随着杜仲橡胶用量的增大, 胶料的门尼粘度呈增大趋势, t_{90} 基本呈延长趋势, $F_{\max}-F_L$ 先增大后减小, 硫化胶的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力呈减小趋势, 拉伸伸长率、回弹值、DIN磨耗指数和抗切割指数呈增大趋势, 拉伸强度变化较小, 胶料0℃时的 $\tan\delta$ 增大, 60℃时的 $\tan\delta$ 减小, 表明胶料的抗湿滑性能提高, 滚动阻力下降。

关键词:杜仲橡胶;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;抗湿滑性能;动态力学性能;滚动阻力

中图分类号:TQ332.2;U463.341⁺.3/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)07-0438-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.07.0438



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

杜仲橡胶产自于我国特有的一种经济作物——杜仲树,其化学成分是反式1,4-聚异戊二烯,与天然橡胶(NR)顺式1,4-聚异戊二烯是同分异构体,但是它们的性质大不相同^[1-2]。杜仲橡胶在室温下是皮革状的坚韧物质,生胶在10℃时结晶,40~50℃开始表现出弹性,65℃开始软化,这些性质使其在常温下为硬质塑料状态,只能当作塑料的替代品或热塑性弹性体使用,应用范围十分有限。

研究人员采用共混方式^[3-7]研究了杜仲橡胶对复合材料物理性能的影响。朱峰等^[8]研究发现杜仲橡胶胶料具有良好的包辊性,掺用杜仲橡胶的胶料定伸应力提高,滚动阻力和压缩生热降低,耐疲劳性能优异,耐磨性能和干湿路面摩擦因数保持较高水平,即轮胎三大行驶性能间有较好的综合平衡。因此,开展杜仲橡胶与其他品种橡胶共混物的研究具有很大价值^[9-11]。当前,国内对杜仲橡胶在轮胎中的应用的研究报道相对较少。

为了给杜仲橡胶在轮胎胎面胶中应用提供有

效的参考,本工作从两个角度着手研究杜仲橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用,一是在胎面胶中直接添加杜仲橡胶;二是在胎面胶中用杜仲橡胶等量替代NR。

1 实验

1.1 主要原材料

杜仲橡胶,山东玲珑轮胎股份有限公司产品;NR,烟胶片,中化国际(控股)股份有限公司提供。

1.2 配方

试验配方见表1。

表1 试验配方 份

组 分	配方编号						
	1(参比)	2	3	4	5	6	7
NR	100	100	100	100	95	90	85
杜仲橡胶	0	5	10	15	5	10	15

注:配方其余组分和用量为炭黑N234 50,其他 13.8。

1.3 主要设备和仪器

GK1.5N型密炼机,德国克虏伯公司产品;XLB160型开炼机,烟台化工机械厂产品;CMT4503型万能试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;动态力

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0306905)

作者简介:何子锋(1989—),男,江苏南通人,山东玲珑轮胎股份有限公司高级工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail:zifeng_he@linglong.cn

学性能分析仪,德国GABO公司产品;D-89610型硬度计,德国Oberdischibgen公司产品;RCC-I型橡胶动态切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;MZ-4061型阿克隆磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;GM-1型旋转辊筒式磨耗试验机,江苏市新真威试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼采用密炼机,混炼工艺为:生胶→小料→炭黑→排胶(160℃);二段混炼采用开炼机,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶(低于95℃)。

试样采用平板硫化机硫化,硫化条件为151℃×30 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 直接添加杜仲橡胶

2.1.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表2。

项 目	配方编号			
	1	2	3	4
门尼粘度[ML (1+4) 100℃]	43	43	45	44
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	36.65	37.85	37.46	39.47
硫化仪数据 (151℃)				
F_L /(dN·m)	1.70	1.65	1.66	1.30
F_{max} /(dN·m)	13.51	12.94	12.39	10.78
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	11.81	11.29	10.73	9.48
t_{10} /min	4.61	4.77	4.76	4.53
t_{90} /min	11.73	11.98	12.01	12.73

从表2可以看出:加入杜仲橡胶后,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间略有延长;随着杜仲橡胶用量的增大, t_{90} 略有延长, $F_{max}-F_L$ 呈减小趋势,即交联密度减小,这是由于杜仲橡胶结构中含有双键,可参与到交联反应中,消耗了一部分促进剂和硫黄。

2.1.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出,随着杜仲橡胶用量的增大,硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力呈减小趋势,抗切割指数先减小后增大,拉

表3 直接添加杜仲橡胶硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1	2	3	4
邵尔A型硬度/度	57	58	55	53
100%定伸应力/MPa	1.66	1.62	1.59	1.43
300%定伸应力/MPa	9.29	8.28	7.77	6.79
拉伸强度/MPa	27.52	25.78	24.75	25.46
拉断伸长率/%	607	612	618	667
回弹值/%	60	60	60	61
DIN磨耗指数/%	70	65	67	63
抗切割指数/%	177	160	151	156
100℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	61	60	60	56
邵尔A型硬度变化率/%	+7	+3	+9	+6
100%定伸应力/MPa	2.06	2.10	1.93	1.90
100%定伸应力变化率/%	+24	+30	+21	+33
300%定伸应力/MPa	10.64	10.64	9.42	8.54
300%定伸应力变化率/%	+15	+29	+21	+26
拉伸强度/MPa	24.27	23.61	23.51	23.65
拉伸强度变化率/%	-12	-8	-5	-7
拉断伸长率/%	545	535	610	606
拉断伸长率变化率/%	-10	-12	-1	-9
回弹值/%	63	62	62	63
回弹值变化率/%	+5	+3	+3	+3
DIN磨耗指数/%	68	62	62	59
DIN磨耗指数变化率/%	-3	-5	-7	-6
抗切割指数/%	132	128	125	119
抗切割指数变化率/%	-25	-20	-17	-24

伸强度和回弹值变化不大,拉断伸长率呈增大趋势,这可能是由于硫化胶的交联密度小造成的。

从表3还可以看出,随着杜仲橡胶用量的增大,老化后硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和DIN磨耗指数呈减小趋势,回弹值和拉伸强度变化不大,老化后物理性能变化趋势与老化前基本一致。加入杜仲橡胶后,硫化胶老化后定伸应力变化率增大,这可能是杜仲橡胶结晶受胶料交联密度影响的缘故。

2.1.3 动态力学性能

不同温度下胶料的损耗因子(tanδ)见表4。

从表4可以看出,随着杜仲橡胶用量的增大,胶料0和25℃时的tanδ先增大后减小,但均大于未添加杜仲橡胶的胶料,60℃时的tanδ变化不大,表

表4 直接添加杜仲橡胶胶料的tanδ

温度/℃	配方编号			
	1	2	3	4
0	0.130	0.138	0.158	0.142
25	0.113	0.118	0.124	0.121
60	0.112	0.111	0.111	0.115

明随着杜仲橡胶用量的增大,胶料的抗湿滑性能先提高后下降,滚动阻力变化不大。

2.2 杜仲橡胶等量替代NR

2.2.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表5。

表5 杜仲橡胶等量替代NR胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1	5	6	7
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	43	46	47	51
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	36.65	37.38	37.45	37.23
硫化仪数据(151 ℃)				
F_L /(dN·m)	1.70	1.78	1.59	2.01
F_{max} /(dN·m)	13.51	14.05	13.15	12.79
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	11.81	12.27	11.56	10.78
t_{10} /min	4.61	4.72	4.58	4.67
t_{90} /min	11.73	12.02	12.01	12.32

从表5可以看出,随着杜仲橡胶用量的增大,胶料的门尼粘度呈增大趋势, t_{90} 基本呈延长趋势, $F_{max}-F_L$ 先增大后减小,当杜仲橡胶用量为10和15份时,胶料的 $F_{max}-F_L$ 已小于不添加杜仲橡胶的胶料,可以推测杜仲橡胶会降低材料的交联密度。

2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表6。

由表6可知:替代后随着杜仲橡胶用量的增大,硫化胶的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力呈减小趋势,拉断伸长率、回弹值、DIN磨耗指数和抗切割指数呈增大趋势,拉伸强度变化较小;替代后随着杜仲橡胶用量的增大,硫化胶老化后的硬度和拉断伸长率呈增大趋势,拉伸强度和DIN磨耗指数先增大后减小,100%定伸应力和300%定伸应力呈减小趋势,回弹值和抗切割指数变化不大;杜仲橡胶等量替代NR后,硫化胶老化后的100%定伸应力变化率、300%定伸应力变化率和DIN磨耗指数变化率均增大,而拉伸强度变化率、拉断伸长率变化率和回弹值变化率趋于减小,抗切割指数变化不大,老化后物理性能变化趋势与老化前不完全一致。

2.2.3 动态力学性能

不同温度下胶料的 $\tan\delta$ 见表7。

从表7可以看出,杜仲橡胶等量替代NR后,胶料0 ℃时的 $\tan\delta$ 增大,25 ℃时的 $\tan\delta$ 变化无明显规律,60 ℃时的 $\tan\delta$ 减小,说明替代后胶料的抗湿

表6 杜仲橡胶等量替代NR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1	5	6	7
邵尔A型硬度/度	57	60	57	54
100%定伸应力/MPa	1.66	1.94	1.89	1.73
300%定伸应力/MPa	9.29	9.65	8.96	7.82
拉伸强度/MPa	27.52	25.86	25.73	24.86
拉断伸长率/%	607	587	603	633
回弹值/%	60	60	61	61
DIN磨耗指数/%	70	77	99	105
抗切割指数/%	177	163	180	185
100 ℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	61	62	65	64
邵尔A型硬度变化率/%	+7	+3	+14	+19
100%定伸应力/MPa	2.06	2.64	2.48	2.37
100%定伸应力变化率/%	+24	+36	+31	+37
300%定伸应力/MPa	10.64	12.37	11.55	11.12
300%定伸应力变化率/%	+15	+28	+29	+42
拉伸强度/MPa	24.27	24.29	25.71	22.93
拉伸强度变化率/%	-12	-6	0	-8
拉断伸长率/%	545	532	600	600
拉断伸长率变化率/%	-10	-9	-1	-5
回弹值/%	63	61	60	61
回弹值变化率/%	+5	+2	-2	0
DIN磨耗指数/%	68	71	73	70
DIN磨耗指数变化率/%	-3	-8	-26	-33
抗切割指数/%	132	121	118	120
抗切割指数变化率/%	-25	-26	-34	-35

表7 杜仲橡胶等量替代NR胶料的 $\tan\delta$

温度/℃	配方编号			
	1	5	6	7
0	0.130	0.140	0.131	0.143
25	0.113	0.116	0.108	0.115
60	0.112	0.109	0.100	0.107

滑性能提高,滚动阻力下降。

3 结论

(1)在胎面胶中直接添加杜仲橡胶,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间略有延长;随着杜仲橡胶用量的增大, t_{90} 略有延长, $F_{max}-F_L$ 呈减小趋势,硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力呈减小趋势,抗切割指数先减小后增大,拉伸强度和回弹值变化不大,拉断伸长率呈增大趋势,老化后物理性能变化趋势与老化前基本一致;胶料0和25 ℃时的 $\tan\delta$ 先增大后减小,但均大于未添加杜仲橡胶的胶料,60 ℃时的 $\tan\delta$ 变化不大,表明胶料的抗湿滑性能先提高后下降,滚动阻力变化不大。

(2) 将杜仲橡胶等量替代NR, 随着杜仲橡胶用量的增大, 胶料的门尼粘度呈增大趋势, t_{90} 基本呈延长趋势, $F_{\max} - F_L$ 先增大后减小; 硫化胶的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力呈减小趋势, 拉断伸长率、回弹值、DIN磨耗指数和抗切割指数呈增大趋势, 拉伸强度变化较小, 老化后物理性能变化趋势与老化前不完全一致; 胶料0℃时的 $\tan\delta$ 增大, 25℃时的 $\tan\delta$ 变化无明显规律, 60℃时的 $\tan\delta$ 减小, 表明胶料的抗湿滑性能提高, 滚动阻力下降。

参考文献:

- [1] 谢遂志, 刘登祥, 周鸣彦. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [2] 杜红岩, 杜庆鑫. 我国杜仲产业高质量发展的基础、问题与对策[J]. 经济林研究, 2020, 38(1): 1-10.
- [3] 赵光贤, 王迪钧, 魏邦柱. 橡胶工业手册(修订版) 第七分册 生活橡胶制品和胶乳制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [4] 王璉, 康海澜, 杨凤, 等. 杜仲胶/天然橡胶并用硫化胶的力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 62-67.
- [5] 周美慧. 丁基橡胶/杜仲橡胶高阻尼尼材料的制备与性能研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2020.
- [6] 邹洪丽. 混炼工艺对杜仲胶/天然橡胶共混胶性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2019.
- [7] 邹洪丽, 康海澜, 杨凤, 等. 混炼温度对杜仲胶/天然橡胶共混胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 119-125, 133.
- [8] 朱峰, 岳红, 祖恩峰, 等. 天然橡胶/顺丁橡胶/杜仲胶并用胶性能的研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2005, 22(3): 307-309.
- [9] 王浩, 李兰阁, 王日国, 等. 高性能载重子午线轮胎天然橡胶/反式丁戊橡胶胎面胶的配方优化[J]. 橡胶工业, 2020, 67(2): 696-700.
- [10] 王坤, 王晓雷. 异戊橡胶IR-80在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2020, 40(10): 597-599.
- [11] 朱虹. 杜仲橡胶的研究进展[J]. 橡胶科技, 2020, 18(11): 605-610.

收稿日期: 2021-01-06

Application of Eucommia Ulmoides Gum in Tread Compound of TBR Tire

HE Zifeng, WU Chenjing, MA Yong, HAN Haiguang, MI Yanqing, ZHU Tengpeng, WEN Xiuyan

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd Beijing Linglong Research Institute, Beijing 101102, China)

Abstract: The effect of eucommia ulmoides gum on the properties of tread compound was studied, by directly adding 5~15 phr eucommia ulmoides gum to the tread compound of truck and bus radial (TBR) tire, or replacing part of the natural rubber (NR) in the original tread formulation with equal amount of eucommia ulmoides gum. The results showed that, by directly adding eucommia ulmoides gum to the tread compound, the Mooney viscosity of the compound increased, and the Mooney scorch time was slightly prolonged. In addition, with the increase of the amount of eucommia ulmoides gum, t_{90} was prolonged slightly, $F_{\max} - F_L$ decreased, the hardness, modulus at 100% elongation, modulus at 300% elongation of the vulcanizate tended to decrease, cutting resistance index decreased at first and then increased, the tensile strength and resilience changed little, the elongation at break increased, the loss factor ($\tan\delta$) at 0 and 25℃ of the compound increased at first and then decreased, but both were larger than the compound without eucommia ulmoides gum, and $\tan\delta$ at 60℃ changed little. By using the same amount of eucommia ulmoides gum to replace part of the NR in the compound, with the increase of the amount of eucommia ulmoides gum, the Mooney viscosity of the compound increased, t_{90} prolonged, $F_{\max} - F_L$ increased at first and then decreased, the hardness, modulus at 100% elongation, modulus at 300% elongation of the vulcanizate tended to decrease, the elongation at break, resilience, DIN abrasion index and cutting resistance index tended to increase, the tensile strength changed little, $\tan\delta$ at 0℃ of the compound increased, $\tan\delta$ at 60℃ decreased, which indicated the wet skid resistance of the compound improved, and rolling resistance decreased.

Key words: eucommia ulmoides gum; truck and bus radial tire; tread compound; wet skid resistance; dynamic mechanical property; rolling resistance